

優先権主張  
出願国 ドイツ国  
出願日 1971年7月29日  
出願番号 P 21 38 0163号

⑩特願昭 47-75196 ⑪特開昭 48-23901

⑬公開昭48.(1973) 3.28 (全7頁)

審査請求 無



特 許 証

昭和47年7月28日

(7.2000-)

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

⑯日本国特許庁

## 公開特許公報

1 発明の名称 レザー仕上げ  
2 発明者  
住 所 ドイツ国ケルン・スタムハイム、  
ハーネンラエダ 5  
氏 名 ヴルター シュレーデル (ほか2名)  
3 特許出願人  
住 所 ドイツ国レーフェルトーゼン(無寄地)  
名 称 バイエル・アグナエンツゲゼルシャフト  
代 表 者 ヨセフ・ストロフ  
国 籍 ドイツ国  
4 代 理 人  
住 所 東京都港区芝西久保桜川町1番地  
第4番ビル 電話(504)5594番  
氏 名 弁護士(7179) 内 田 明

庁内整理番号

6258 47

6542 37

⑭日本分類

27 C0

27 E2

1 発明の名称 レザー仕上げ

2 特許請求の範囲

1 下記の各成分

(a) 室温水取着をもち、5000～50000の分子重量範囲内の遊基もしくは僅かに分枝したポリエスチアルと、1-イソシアネートメナル-3,5,5-トリメチル-2,4,6-ヘキシル-イソシアネートとを反応させることによつて調製した、5000～40,000の分子重量範囲内で室温水取着をもつポリウレタン

(2a) 70～925重量部の塩化ビニル単位、0～50重量部のビニルアルコール単位、および/または0～50重量部の酢酸ビニル単位、および/または、 $\alpha$ -不飽和モノ-もしくはジカルボン酸もしくはそれらのエステルもしくはセイエステルの共重合に相当する単位の0～50重量部からなる、25,000～150,000の分子重量範囲内

(1)

の塩化ビニル共重合体を、ポリウレタンに基づいて15～100重量部、および可塑剤を含有していてもよいニトロセルロースをポリウレタンに基づいて0～50重量部、或いは

(2b) 可塑剤を含有していてもよいニトロセルロースを、ポリウレタンに基づいて50～150重量部、そして所望により、(2a)下に挙げた型の塩化ビニル共重合体をポリウレタンに基づいて0～15重量部、

(3) ポリウレタンに基づいて0～50重量部のポリイソシアネート、そして

(4) 付加的に含有していてもよい、促進剤、安定剤などのような常用の助剤からなる組成物の有機溶媒中の溶液であることを特徴とする、レザーおよび人造レザー用仕上げ剤。

3 発明の詳細を説明

支持材を被覆および調製するためにポリウレタンを使用することはすでに知られている。例えばベアントレザーの製造においては、ポリエ

(2)

エステルまたはポリエステルウレタンの有機溶媒がポリイソシアネートと一緒に用いられる。

もし、下塗りをし、またはしてないレザーを被覆するための形成中で高分子量のポリウレタンを使用するならば、レザー上に得られる被膜は劣等な光沢をもっており、それは、低い固体含量、そして一般に、粘着性で、ゴム様の手触り、支持物質に対する実質を被覆、および高めた強度における不十分を厚膜抵抗をもちあふことに起因する。さらに、未様の沈着物が生成するため、エステルおよびケトンのような溶媒中の高分子量ポリウレタンは、レザー上にスプレーするためには、理想的に適当なものではなく、この未生成に関係がある実質を施れは望ましくないのである。

さらに、もし高濃に可溶性の低分子量ポリウレタンを、濃厚溶液の形でレザーに適用するならば、イソシアネート基を含有する硬化剤との無毒反応に、レザーが損傷するに十分な程度まで乾燥する前に、数時間というようを長時間

(3)

ザーおよび人造レザー上で完全な施れ特性をもち、急速に乾燥し、架橋膜に得られる被膜は、高い防しむ性、弾性、柔軟性、結合強さおよび厚膜抵抗、さらに優れた耐光性をもっていることが判明した。

従つて本発明は、下記の各成分

1. 末端水酸基をもち、500～5000の分子量範囲の線状または僅かに分枝したポリエステルと、5-イソシアナートメチル-3,5-トリメチル-シクロヘキシル-イソシアネートとを反応させることによつて調製した、5000～40,000の分子量範囲内、末端水酸基をもつポリウレタン、
2. 70～925重量部の塩化ビニル単位、0～50重量部のビニルアルコール単位、および/または0～50重量部の酢酸ビニル単位、および/または $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和モノ-もしくはジカルボン酸もしくはそれらのエステルもしくはセミエステルの共重合に相当する単位の0～50重量部からなる25,000～15

(5)

を要する。

このようなポリウレタン仕上剤に対して、エステル、アルコールまたはカルボキシル基を結合させることによつて、より可溶性としたポリ塩化ビニルを添加すること（フランス特許第1538780号）、またはニトロセルロースを添加すること（ドイツ特許670479号）も公知である。これら各物質の添加は、乾燥時間を著しく減少させ、ドライヤー処理および改良された流れを生じるが、フィルムのたわみ性および弾性化が著しく減少する。

このたび意外にも、線状または僅かに分枝したポリエステルと、5-イソシアナートメチル-3,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネートとから調製した、5000～40,000好ましくは10,000～25,000の分子量範囲内の官能基の溶液を、塩化ビニル共重合体および/またはニトロセルロースおよびポリイソシアネートと一緒に使用する場合に、スプレーのために非常に適した得られる液体が、レ

(4)

5,000の分子量範囲内の塩化ビニル共重合体を、ポリウレタンに溶けこめて15～100重量部、および可塑剤を含有し、またはしてないニトロセルロースを、ポリウレタンに溶けこめて、必要に応じて0～50重量部、或いは

2. 可塑剤を含有し、またはしてないニトロセルロースをポリウレタンに溶けこめて30～130重量部、および24下に掲げた種類の塩化ビニル共重合体を、ポリウレタンに溶けこめて0～10重量部

3. ポリウレタンに溶けこめて、0～50重量部のポリイソシアネート、そして

4. 付加的に含有していてもよい、促進剤、安定剤などのような常用の助剤

からなる組成物の有機溶媒中の溶液を、レザーおよび人造レザーを仕上げるために使用することに関する。

この項に挙げたポリウレタンの調製は、ポリウレタン化学において公知の方法に従つて、末端水酸基をもち、500～5000、好ましく

(6)

は2000～3000の範囲内の分子量をもつ、線状または僅かに分岐したポリエステルを、 $\delta$ -イソシシアネートメタル- $\alpha$ -ヒドロキシメタル-シタロヘキシルイソシシアネートと反応させることによつて行なわれ、5000～100,000、好ましくは10,000～25,000間の分子量のポリウレタンをうるためには、0.5～4.99、好ましくは1.4～3.9のMOO/OR 比が採用される。

上記ポリエステルは公知の方法によつて調製され、例えば多官能性、好ましくは2官能性のアルコール、例えばエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ペンタプロピレングリコール、ヘプタプロピレングリコール、トリメタコールプロペンまたはヘキサントリオールを、ジカルボン酸、特にアジピン酸またはフタル酸のようなジカル

(7)

を使用するならば、これらポリウレタンと、塩化ビニル共重合体および/またはニトロセルロースおよびポリイソシアネートとの組成物から得られる被膜は、変形を防止しむ性および弾性と、そしてその相互の非相溶性のために、しばしば不十分な先沢をもつ。そのようにポリウレタンおよびより高分子量のポリウレタンは、本発明に従つて調製した組成物の有利な性質を不当に害することなく、1の項に挙げたポリウレタンに基づいて、0～200重量部、好ましくは0～40重量部の量で加えてよい。

20、および21の項に挙げた塩化ビニル共重合体は、70～925重量部の塩化ビニル単位、0～30重量部のビニルアルコール単位、および/または0～30重量部の酢酸ビニル単位および/または $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和モノ-もしくはジカルボン酸もしくはそれらのエステルもしくはセミ-エステルに相当する単位の0～30重量部からなる共重合体である。使用するモノカルボン酸は、3～4個の炭素原子をもつ $\alpha$ 、

(8)

ボン酸と反応させることによつて、末端水酸基をもつポリエステルが得られる。適当なポリエステルポリオールは、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸を重合させることによつて、または相当するラクトン、例えば $\epsilon$ -カプロラクタンを重合させることによつて調製してもよい。このポリエステルの調製においては、必要に応じてより多官能性の成分、例えばトリメタコールプロペンおよびヘキサントリオールを、使用するグリコールの量に基づいて、0.5モルより多くない量で添加してもよい。本発明に従つて使用するポリウレタンの調製において、好適に用いられるポリエステルは、アジピン酸とジエチレングリコールとから調製したヒドロキシルポリエステルである。

このポリウレタンの調製において、もし他のポリイソシアネート、例えばトリレンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアネートジフェニルメタン、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアネートジシタロヘキシルメタン

(9)

$\beta$ -不飽和カルボン酸が好適であり、またモノカルボン酸エステルは、好適にはこれらカルボン酸と、1～8個の炭素原子をもつ1個アルコールとの反応生成物である。これらの酸およびエステルの例には、アクリル酸、メタクリレート、メタクリル酸、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチル-ヘキシルエステルおよびクロトン酸ブチルエステルがある。マレイン酸、フマル酸およびテトラヒドロフタル酸が、4～8個の炭素原子をもつ適当なジカルボン酸の例である。ジカルボン酸エステルおよびジカルボン酸セミエステルは、主としてこれらジカルボン酸のモノ-およびジアルキルエステルであると理解すべきである。これらの例には、マレイン酸ジエチル、マレイン酸モノエチル、フマル酸ジブチル、フマル酸モノブチル、テトラヒドロフタル酸ジメチルおよびテトラヒドロフタル酸モノメチルがある。上記塩化ビニル共重合体は、25,000～150,000、特に40,000～100,000の分子量をもつ

(10)

ている。

2. および2の項に挙げたニトロ化合物は、エステル可溶性の市販のコロジオン粉 [collodion cotton これは即酸ブチル(98/100多)中の8~33多溶解にした場合に、500000の粘度をもつ]、またはあらゆるアルコール可溶性の綿(これは1:1の比のメタノール(92~94多)とベンゼン中の7~28多溶解にした場合に500000の粘度をもつ)のいずれであつてもよい。市販のコロジオンテープ中に存在する可塑剤は、なんらの有害な作用をもつてない。

本発明に従つて使用する溶剤は、1の項に挙げたポリウレタンに基づいて、15~100重量多、好ましくは50~70重量多の塩化ビニル共重合体を、1の項に挙げたポリウレタンに基づいて、0~50重量多、好ましくは5~15重量多のニトロセルローズ(これは可塑剤を含有していてもよい)と一緒に含有するか、または1の項に挙げたポリウレタンに基づいて、30

(11)

族および/または芳香族イソシアネートの2量体化および3量体化生成物、5モルのトリレン-2,4-ジイソシアネートと1モルのトリメタロールエペンの付加物、トリ-(4-イソシアナートフェニル)-チオリン酸エステル、ヘキサメチレンジイソシアネートと水からうることができるビウレグトリイソシアネート、或いはアエリンホルムアルデヒド縮合物のカスゲン化によつて得られる、市販のポリイソシアネート混合物がある。

ポリイソシアネートは、1の項に挙げたポリウレタンに基づいて、0~50重量多、好ましくは25~50重量多の量で用いる。

4の項に挙げた助剤には、触媒、例えば $\text{NOO/ON}$ 反応を促進する化合物、例えば第3級アミン、錯化合物および錯化合物、光沢に影響を与える充てん剤、例えばけい酸、けい酸アルミニウム、タルカム、けい酸土、顔料の金属塩およびアセチルブチルセルローズ、さらに、流れ阻効果、結合性などを改良する添加剤がある。

(13)

特開 昭48-23901 (4)

~150重量多、好ましくは40~70重量多のニトロセルローズ(これは可塑剤を含有していてもよい)を、1の項に挙げたポリウレタンに基づいて、0~15重量多の塩化ビニル共重合体と一緒に含有するかのいずれかである。前者の場合、すなわち使用するニトロセルローズの量に比較して過剰の塩化ビニル共重合体を使用する場合、または塩化ビニル共重合体の量に比較して過剰のニトロセルローズを用いる場合のいずれの場合にも、等しく良好な結果が得られる。ニトロセルローズがなく、塩化ビニル共重合体のみを含有する組成物、または塩化ビニル共重合体がなく、ニトロセルローズのみを含有する組成物を使用してもよい。

5の項に挙げたポリイソシアネートは、ポリウレタン化学において周知の化合物であるが、低い蒸気圧をもつものが特に適しており、その例には、トリレンジイソシアネートまたはトリレンジイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートとの混合物のような多官能性の脂肪

(12)

各成分1~4のために適当な溶剤は、イソシアネート基と反応するいかなる基も含有しない溶剤であり、その例にはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルグリコールアセテート、エチルグリコールアセテート、ジメチルホルムアミド、塩化メチレン、塩化エチレン、塩化プロピレンまたは芳香族炭化水素がある。

使用する溶剤の量は、溶剤をかきまぜることができ、乳化傾向をもたないことが確保されれば一般に十分である。本明細書において、用語「溶剤」は、コロイド状の成分を含有し、充てん剤のような不溶性成分が分散していてもよい、有機の、好ましくは液体系を意味するものとして使用する。不溶性成分が存在しない場合でも、時には微りが現われることがあるが、それが仕上げの有利な性質を損じることではない。

合成または天然レザーの被覆または仕上げは、もつぱら上記の組成物を用いて、1回またはそ

(14)

れ以上のいずれかの適用法で行なわれる。もし1回より多くの適用法を使用するならば、第1の適用物はプライマーと考えるべきであり、充てんおよび密封効果、さらに軟度に関して被覆すべき物質に適合させてよい。この適合は、溶液の濃度、またはより軟かいポリウレタン成分対より硬いニトロセルロースおよびPVO成分の割合を変えることによつて達成してもよい。

本発明による組成物に加えて、水性仕上げ剤を使用してもよく、例えば上記した調製物を、レザーのきめを強化するために用いられる通常のプライマー塗料で下塗りしたレザーに適用してもよい。上記組成物を、塗料入してない着色したレザー、いわゆるアニリンレザーに対して、保護被膜として適用してもよく、それに対して、重合体分散液を、必要に応じてプライマー被膜として適用してよい。この処理の主たる効果は、特に皺縮などの型のリザーの耐水性および防汚性を増大するにある。

本発明による調製物を用いて得られる被膜の

(15)

積圧プレスを用いる、各適用間および最後の適用後におけるプレスが、レザーの平滑度およびシールの質を改良する。各適用物を乾燥室または乾燥アヤンネル中、常温で、または150°Cまでの高めた温度で乾燥してもよい。本発明による仕上げ剤は、レザーの取扱いおよび必要とする効果に応じて、5〜500 g/m<sup>2</sup>の量で普通に適用される。

#### 例 1

毛を除いた牛皮または毛を除いた子牛皮を、アニリン塗料で処理し、クロムをぬき出したものを、ブラッシュ(brush)アプリアクターまたはスプレーアプリアクターを用い、下記のプライマー組成物で下塗りする。

ブタジエンとアタラクロニトリルの共重合体を40%含有する、レザー仕上げ用に用いられる市販の重合体分散液を150重量部  
市販の可塑化したカゼイン光沢化剤を50重量部、および820重量部の水。

ついで、この下塗りしたアニリンレザーに対し

(17)

特開 昭48-23901 (5)

混合は、必要に応じて、天然、半合成または合成の低分子量または高分子量化合物、例えばカプロラクタム、天然または合成のワックス、天然樹脂、有機溶媒中に可溶である重合体、シリコン油、および8〜20個の酸素原子の炭化水素鎖をもつ長鎖アルコールの添加によつて変えることができる。本発明による組成物の流れ、浸潤効果および結合強さは、希釈度、および有機溶媒中に可溶である浸潤剤、例えばシリコン油の添加によるばかりでなく、溶媒の性質、すなわちそれらの溶解力、沸点、および蒸発時間によつて影響を受けることがある。本発明による仕上げ剤は、有機溶媒中に溶解する質に対して、該技術で通常使用されている適用方法によつて適用され、その例には、空気スプレーガンまたは無気スプレーガンを用いる適用法、浸し込み機を用いる浸し込みによる適用法、ローラーまたはワイパーアプリアクターを用いる適用法、或いは反転方法がある。この操作のために普通に採用される濃度における遅延または

(16)

て、下記の仕上げ用組成物をスプレーまたは浸し込みによつて適用する。

アジピン酸とジプロピレングリコールとのポリエステル(分子量2,600)の1000重量部と、724重量部の5-インシアナートリメチル-3,5,5-トリメチル-シクロヘキシルイソシアネートとから調製した22,000の平均分子量をもつポリウレタンの、酢酸エチルとトルエンとの等部の混合物中の20%溶液を150重量部、

55重量部の塩化ビニル、4%のビニルアルコール、および8%の酢酸ビニルのPVO共重合体(分子量70,000)の酢酸エチル中の5%溶液を100重量部

90/100酢酸ブチル中の4%溶液として5000 cPの粘度をもつ、市販のエステル可溶性のコロジオン綿の酢酸エチル中の10%溶液を200重量部、

1部のヘキサメチレンジイソシアネートと2部

(18)

のトリレン-2,4-ジイソシアネートとから調製した、1.02%のHCO含量をもつ共重合体の酢酸ブチル中の40%溶液を20重量部、

トルエンとメチルエチルケトンとの等部の混合物を620重量部、

小段分間乾燥後、絹様の光沢をもつ被膜が得られ、これは染色したレザーの自然の外観をだいたいにしないで、その水分および汚物に対する感受性を排除する。ことに乾燥した仕上げ物は、非常に高い摩耗抵抗に加えて、特に優秀な耐光性をもっている。さらに、仕上げ剤をスプレーする場合に、糸が生成する危険がなく、レザー上でのこの液体仕上げ剤の乾れは完全に満足なものである。衝撃抵抗および曲げ強さは高い。

#### 例 3

普通になめし、染色した、手袋に用いられる小羊皮レザーを、スプレーによつて適用される下記の液体を用いて仕上げる。

(19)

含量をもつ酢酸ブチル中の原料入れしたコロジオン溶液を100重量部、

例1に挙げたポリイソシアネートの酢酸ブチル中の40%溶液を15重量部、および酢酸エチル、エチルグリコールアセテートおよびトルエンの各等部の混合物を735重量部、

防汚性で、高度に伸張した場合に仕上げ層中で亀裂を示さない、均一に着色した、軟質、柔軟でビロードのようをレザーが得られる。この液体のスプレー特性および乾れは、レザーを仕上げるために、目立つて適当なものである。耐光性は良好で、摩耗抵抗は優秀である。

#### 例 5

紙ヤナヒ品位200で割つた、再なめし、クロム染色した牛革を、W.グラスマン(W. Grassmann)『なめし化学とレザー製造のハンドブック(Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation)』第1巻、P.889(第1のプライマー、プライマー組成、スプレー染料)

(21)

特開 昭48-23901 (5)

アジピン酸とエチレングリコールのポリエステル(分子量=2000)の1000部と、750部の3-イソシアナートメチル-3,5-トリメチル-シクロヘキシルイソシアネートとから調製した、14,000の平均分子量をもつポリウレタンの、メチルエチルケトンとトルエンとの等部の混合物中の15%溶液を100重量部、アジピン酸とブタン-1,4-ジオールとのポリエステル(分子量=2200)の1000部と、750部のトリレン-2,4-および-2,6-ジイソシアネート(異性体の比65:35)とから調製した、40,000の平均分子量をもつポリウレタンの、酢酸エチルとエチルグリコールアセテートとの等部の混合物中の10%溶液を50重量部、

75%100%酢酸ブチル中の14%溶液として50000 $\eta$ の粘度をもつエステル可溶性のニトロセルロースの10%の固休

(20)

に乾燥の方法に従つて、手およびスプレー適用による固定の工程なく仕上げし、ついで60 $\pm$ 、200気圧プレスする。下記の組成の仕上げ剤の厚い被膜をスプレーによつて適用する。

アジピン酸とエチレングリコールとのポリエステル(分子量=2600)の1000重量部と、724重量部の3-イソシアナートメチル-3,5-トリメチル-シクロヘキシルイソシアネートとから調製した、15,000の平均分子量をもつポリウレタンの、メチルエチルケトンとトルエンの等部の混合物中の20%溶液を550重量部、

72重量部の塩化ビニル、5重量部のビニルアルコールおよび5重量部の酢酸ビニルからなる、分子量95,000の共重合体の10%の固休含量をもつ、メチルエチルケトン中のPVC共重合体溶液を550重量部、

例1に挙げたポリイソシアネートの酢酸ブチル

(22)

中の40%溶液を4.5重量部、およびメ  
チルエチルケトンとトルエンとの等部の  
混合物を2.5重量部

得られるレザ-は、フランス特許第1,539,  
750号明細書の例1に従つて仕上げしたレザ-  
-とは、その明白に、より強い光沢の点で特色  
を示す。本発明に従つて調製した仕上げ剤も、  
そのスプレー特性およびその流れについて優れ  
ている。バリ- (Ball) フレキシメーターに  
かける曲げ強度のための試験において、損傷は、  
10,000回の曲げ後にのみ生じる。耐光性は  
良好である。

もし、本発明に従つて使用する、500~5  
000の平均分子量をもつポリエステルと、  
イソシアナートメチル-3,5-トリメチル-  
シクロヘキシルイソシアネートとから調製され  
る、5000~40,000の分子量範囲をもつ、  
1の項に記載した末端水酸基をもつポリウレタ  
ンの代りに、同じ分子量範囲をもつが、該ポリ  
エステルを、他のイソシアネート、例えばトリ

(23)

レンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナ-  
ートジシクロヘキシルメタン、ヘキサメチレンジ  
イソシアネートなどと反応させることによつて  
調製した同量のポリウレタンを上記各例において  
使用するならば、得られる仕上げ物の光沢はか  
なり減少し、灰色およびつや消しと考えること  
さえあり、バリ-フレキシメーターにおいて、  
それらの仕上げ物は、僅か小致千回の曲げ後に  
亀裂を示す。

なお本発明の實施の態様としては、下記のも  
のがある。

使用する末端水酸基をもつポリウレタンは、  
アジピン酸とジエチレンジリコールとの末端水  
酸基を含有するポリエステルと、5-イソシア  
ナートメチル-3,5-トリメチル-シクロヘ  
キシルイソシアネートとをベースとしたもので  
ある。特許請求の範囲に記載の組成物の有機溶  
媒中の溶液の利用

代 理 人 内 田 明

(24)

# 添付書類の目録

- |                   |     |
|-------------------|-----|
| (1) 明 細 書         | 1通  |
| (2) 委任状およびその訳文    | 各1通 |
| (3) 優先権証明書およびその訳文 | 各1通 |

## 前記以外の発明者

発 明 者	
住 所	ドイツ国レーフェルク-ゼン、ニコライ ヘルトマン ストラ-セ 55
氏 名	ヨハネス アイマー
住 所	ドイツ国オブラーゲン、ケルナー ストラ-セ 141
氏 名	ザムンター メルテンス